Über einige

synthetische Versuche

mit

o-Amidobenzylalkohol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. b. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Otto Schwarzhaupt,
aus Lüdenscheid.

ERLANGEN.
K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).
1894.

Über einige

synthetische Versuche

mit

o-Amidobenzylalkohol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. b. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Otto Schwarzhaupt,
aus Lüdenscheid.

ERLANGEN.
K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).
1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0197

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Karl Paal an dieser Stelle für die freundliche Anregung und Unterstützung bei dem Verlaufe nachstehender Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Seinem hochverehrten Onkel

Herrn Hermann Ritzel

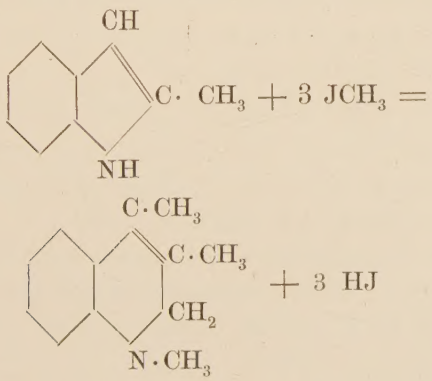
in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Nascierender Wasserstoff führt Chinolin zuerst in Dihydrochinolin und darauf in Tetrahydrochinolin über. E. Fischer und A. Steche[1]) gelang es vor einigen Jahren Dihydroderivate des Chinolins direkt synthetisch zu erhalten.

Diese Synthese beruhte darauf, dass aus dem fünfgliedrigen Indolringe durch Einschiebung einer Methylengruppe der sechsgliedrige Chinolinring entsteht.

Bei Einwirkung von Jodmethyl auf Methylketol wird die Stickstoff-Kohlenstoff Verkettung des Letzteren vorübergehend gesprengt, und es tritt die CH_2 Gruppe ein. Gleichzeitig wird der Imidwasserstoff und bei weiterer Einwirkung, wie später E. Fischer und J. Meyer[2]) und gleichzeitig Zatti und Ferratini[3]) feststellten, alle anderen Methinwasserstoffe des Ringes durch CH_3 ersetzt, unter Bildung von Trimethyldihydrochinolin, nach folgender Gleichung:



[1]) Ann. Chem. Pharm. 242. 353.

[2]) Ber. d. d. ch. G. 23. 2629.

[3]) Ber. 23. 2303.

Dieselbe tertiäre Base erhielten Ciamiciam und Zatti[1]) bei der Einwirkung von JCH_3 direkt auf Indol.

Etwas andere Verhältnisse finden wir bei der Pyridinsynthese aus Pyrrol, die im übrigen auf demselben Princip beruht.

Pyrrol in Substanz ist zur Verwendung wenig geeignet, weil sich aus diesem zu viele höher siedende Nebenprodukte bilden. Ciamiciam und Anderlini[2]) erhitzten carbopyrrolsaures Natrium mit JCH_3 und fanden, dass das durch CO_2 Abspaltung entstehende Pyrrol zuerst vierfach methyliert wird und sich dann die Pyridinbildung vollzieht, dass die Imidgruppe aber unverändert bleibt.

Behandelt man das erhaltene Tetramethyldihydropyridin weiter mit JCH_3, so wird auch der Imidwasserstoff durch CH_3 verdrängt, sodass Pentamethyldihydropyridin entsteht, derselbe Körper, den genannte italienische Chemiker durch Einwirkung von JCH_3 auf n-Methylpyrrol sofort[3]) erhielten.

Der Grund zu dieser Verschiedenheit bei der Dihydrochinolinbildung einerseits und der Dihydropyridinbildung andererseits liegt wohl darin, dass bei ersterer die Stickstoff-Kohlensto ffBindung vorübergehend gesprengt und dadurch der Imidwasserstoff labiler, also reactionsfähiger wird, während bei der Dihydropyridinbildung die Methyleneinschiebung, wie Ciamiciam und Silber[4]) bewiesen haben, zwischen zwei Kohlenstoffatomen erfolgt, die Stickstoffgruppe also unberührt bleibt.

Diesen interessanten Versuchen folgte im vorigen Jahre die nicht minder interessante Synthese des Dihydrindol von C. Paal und E. Laudenheimer[5]). Letztere

[1]) Ber. 22. 1979.
[2]) Ber. 21. 2855.
[3]) Ber. 22. 656.
[4]) Ber. 20. 191.
[5]) Ber. 25. 2975.

zeigten, dass sich o-Amidobenzylalkohol mit Aceton unter Wasserabspaltung condensiert zu i-Propylen-o-amidobenzylalkohol,

$$C_6\ H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CH_2\ OH \end{cases} + (CH_3)_2\ CO =$$

$$C_6\ H_4 \begin{cases} N = C\ (CH_3)_2 \\ CH_2\ OH \end{cases} + H_2O$$

dass dieser ferner durch Reduktion zwei Atome Wasserstoff aufnimmt und in i-Propyl o-amidobenzylalkohol übergeht.

$$C_6\ H_4 \begin{cases} N = C\ (CH_3)_2 \\ CH_2\ OH \end{cases} + 2\ H =$$

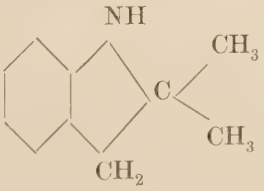
$$C_6\ H_4 \begin{cases} NH \cdot CH\ (CH_3)_2 \\ CH_2\ OH \end{cases}$$

Durch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler bildet sich durch intramoleculare Wasserabspaltung eine Base von der Zusammensetzung $C_{10}\ H_{13}\ N$ in theoretischer Menge die etwas über 200° unzersetzt destilliert.

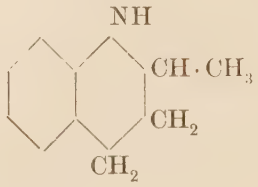
Bei Feststellung der Constitution dieser Base kommen drei Möglichkeiten in Betracht.

Die Hydroxylgruppe tritt entweder mit dem Imidwasserstoff aus unter Bildung von i-Propyl-o-benylenimid

oder sie vereinigt sich mit dem Methinwasserstoff, und es bildet sich Dimethyldihydrindol



oder endlich, das Hydroxyl entnimmt den Wasserstoff einem der beiden Methyle und es entsteht Tetrahydrochinaldin



Die neue Verbindung ist eine secundäre Base, die erste Möglichkeit kommt also nicht in Frage. Ferner ist sie nicht identisch mit dem von Jackson[1]) und v. Miller und Doebner[2]) dargestellten Tetrahydrochinaldin. Die fragliche Base kann also nur sein Dimethyldihydrindol.

Auf Grund dieser Resultate sprachen genannte Forscher die Vermutung aus, dass sich auch andere analog construierte Abkömmlinge des o-Amidobenzylalkohols in Hydrindole überführen lassen würden, dass man aber auch durch Einführen des i-Butylrestes in das Molecül des o-Amidobenzylalkohols zu hydrierten Chinolinderivaten gelangen könnte, da wohl anzunehmen sei, dass die Wasserabspaltung beim i-Butyl-o-amidobenzylalkohol zwischen dem Hydroxyl des Carbinolrestes und dem im i-Butylreste enthaltenen Methinwasserstoffe erfolgen würde.

Diese Mutmassungen waren die Veranlassung zu nachfolgenden Arbeiten.

o-Nitrobenzylalkohol wurde zunächst nach dem von Eugen Fischer[3]) gefundenen Verfahren durch Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit Natriumbenzoat in wässriger[4])

[1]) Ber. 14. 890.
[2]) Ber. 16. 2467.
[3]) Ber. 22. Ref. S. 788 D. R. P. Nr. 48722.
[4]) Ber. 25. 2962.

Lösung und Verseifen des erhaltenen o-Nitrobenzylbenzoats mittels alkoholischer Kalilauge erhalten.

Wesentlich vereinfacht und erleichtert wurde die Beschaffung des Alkohols, als Söderbaum und Widmann[1]) eine neue Methode angaben, darin bestehend, dass man o-Nitrobenzylchlorid mit Kaliumcarbonat und viel Wasser vier Stunden am Rückflusskühler kocht. Die Ausbeute betrug jetzt zirka 80% des angewandten Chlorids.

Die Reduction des o-Nitrobenzylalkohols wird am besten in verdünnter alkoholischer Lösung vorgenommen mit Zinkstaub und Salzsäure. Es ist darauf zu achten, dass die Reduction bei Eiskühlung stattfindet und erst dann unterbrochen wird, wenn die Lösung fast farblos geworden ist, und sich reichliche Mengen Wasserstoff entwickeln. Dann wird vom Zink abfiltriert, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit soviel Natronlauge versetzt, bis das ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist. Darauf wird mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kalicarbonat getrocknet und der Äther und Alkohol abdestilliert. Der Rückstand, o-Amidobenzylalkohol, erstarrt nach dem Erkalten in nadelförmigen Krystallen und wird aus Benzol oder Wasser umkrystallisiert. Er hat den Schmelzpunkt 82°, ist vor Licht und Luft zu schützen, da er sich leicht unter Dunkelfärbung zersetzt.

War die Reduktion unvollständig, so ist die ätherische Lösung, statt bräunlich gelb, rot gefärbt und nach Entfernung des Äthers der Rückstand, statt gelb, tiefrot. Diese Verunreinigungen bestehen aus Reduktionszwischenprodukten, die durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser entfernt werden können. Solche Zwischenprodukte scheiden sich auch nach längerem Stehen aus der schon ausgeschüttelten, aber noch ätherhaltigen alkalischen Lösung

[1]) Ber. 25. 3290.

aus in Gestalt von langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 120_0 bei denen aber eine einheitliche Zusammensetzung durch die Analyse nicht festgestellt werden konnte.

I.

0,1811 gr. Substanz gaben
0,4385 gr. Kohlensäure und
0,0977 gr. Wasser.

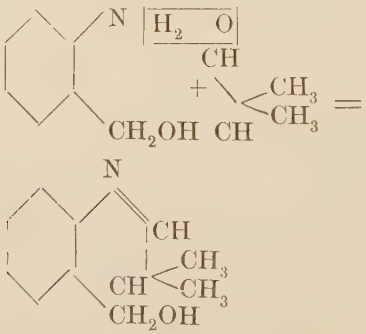
II.

0,2085 gr. Substanz gaben
20,5 cbcm Stickstoff bei
746 mm Barometerstand und 16°

Berechn. für $C_{14}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
65,11 % C	66,04 % C
5,42 % H	5,99 % H
10,85 % N	11,2 % N

i-Butyliden-o-amidobenzylalkohol.

o-Amidobenzylalkohol und frisch fraktionierter i-Butylaldehyd zusammengebracht, vereinigen sich glatt zu i-Butyliden-o-amidobenzylalkohol.



Man kann den Verlauf der Reaktion an der Wärmeentwicklung und der Wasserabspaltung verfolgen. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt man die Umsetzung und vertreibt gleichzeitig einen ge-

ringen Überschuss von Aldheyd. Man verdünnt darauf mit Äther, entfernt das abgespaltene Wasser durch den Scheidetrichter und trocknet die Lösung mit Kaliumkarbonat. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt der i-Butyliden-o-amidobenzylalkohol als gelbliches Öl, welches bei 5 mm Druck bei 140—145° unzersetzt destilliert und nach dem Erkalten leicht erstarrt. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert erhält man ihn in konzentrisch gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 53°.

An Licht und Luft färbt sich das Produkt leicht dunkel. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,1895 gr Substanz gaben
0,5192 gr Kohlensäure und
0,1487 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO$:
74,67 % C	74,58 C
8,72 % H	8,47 H

i-Butyl-o-amidobenzylalkohol.

Die Reduktion von i-Butyliden-o-amidobenzylalkohol wurde in absolutem Alkohol mit metallischem Natrium ausgeführt. Die Substanz wurde in absolutem Alkohol gelöst, und zur Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler allmählich Natriumstückchen im Überschuss zugesetzt. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung ging langsam die Reduktion vor sich, deren Ende man an der Entfärbung der zuerst braunen Lösung erkannte. Nachdem das überschüssige Natrium entfernt war, wurde mit Wasser verdünnt und im Wasserdampfstrome die flüchtigen Bestandteile übergetrieben. Es ging zuerst die klare Lösung des Alkohols und dann eine ölig getrübte wässrige Flüssigkeit über. Da die Base mit Alkoholdämpfen ziemlich stark flüchtig ist, so wurde das Destillat

mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und aus der saueren Lösung der Alkohol mit Wasserdämpfen entfernt. Die hinterbliebene Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt, die mit Kaliumkarbonat getrocknete, ätherische Lösung vom Äther befreit, und das restierende Öl der fraktionierten Destillation unterworfen.

Es ging der grösste Teil zwischen 235 und 250° über. Die Analyse dieses Destillates zeigte, dass schon bei der Destillation eine Wasserabspaltung vor sich gegangen sein musste. Ein analysenreiner i-Butyl-o-amidobenzylalkohol liess sich trotz wiederholter Versuche nicht erhalten, da stets bei der Destillation eine teilweise Wasserabspaltung eintrat.

0,21895 gr Substanz gaben
0,6348 gr Kohlensäure und
0,1863 gr Wasser.

Gefunden:	Berechn. für $C_{11}H_{17}NO$:	Ber. f. $C_{11}H_{15}N$:
79,06 % C	73,74 % C	81,98 % C
9,46 % H	9,49 % H	9,31 % H

Durch mehrere Stunden fortgesetztes Kochen am Rückflusskühler wurde eine weitere beträchtliche Wasserabspaltung bemerkbar. Das Produkt wurde abermals fraktioniert und zeigte sich jetzt der Siedepunkt etwas höher. Die Base stellte ein gelbes Öl dar von angenehmem, aromatischem Geruch, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Säuren.

Eine erneute Analyse ergab, dass eine weitere Zersetzung eingetreten war, die aber in verschiedenen Fällen nicht übereinstimmte.

I.

0,3741 gr. Substanz gaben
1,1205 gr. Kohlensäure und
0,2210 gr. Wasser

entsprechend:
81,69 % C
6,55 % H

II.

0,1685 gr Substanz gaben
0,5101 gr Kohlensäure und
0,1093 gr Wasser
entsprechend:
82,55 % C
7,18 % H

III.

0,1926 gr Substanz gaben
0,5650 gr Kohlensäure und
0,1680 gr Wasser

0,2767 gr Substanz gaben
27 cbcm Stickstoff bei
734 mm. Barometerstand und 18,5°
entsprechend:
80,01 % C
9,65 % H
10,83 % N.

Löst man die Base in absolutem Alkohol und leitet gasförmige Salzsäure ein, so scheidet sich, nach Zusatz von Äther, nach kurzer Zeit das Hydrochlorat in kleinen, durchsichtigen Würfeln vom Schmelzpunkt 92° aus, die leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzol sind. Am Licht zersetzt sich das Salz leicht unter Grünfärbung.

Mit alkoholischer Oxalsäurelösung fällt das Oxalat der Base aus, welches aus Benzol in schönen, durchscheinenden Flittern vom Schmelzpunkt 163° auskrystallisiert. Es ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Essigäther und Benzol. Auch das Oxalat färbt sich unter dem Einflusse von Licht und Luft dunkler.

Beim Erwärmen der Lösungen dissotiert das Salz äusserst leicht. Die Unbeständigkeit ist wahrscheinlich der Grund, dass die Analyse so wenig brauchbare Zahlen gab.

0,1800 gr Substanz gaben
0,3902 gr Kohlensäure und
0,1023 gr Wasser

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_4$
59,11 % C	62,15 % C
6,31 % H	6,76 % H

Behufs Oxydation der Base wurde nach den Versuchen von Jul. Tafel[1]) verfahren. Zwei Gramm der Base wurden mit zehn Gramm trocknem, essigsaurem Quecksilber und ebensoviel Wasser im geschlossenen Rohre sechs Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Das Gemisch nahm eine schöne dunkelrote Farbe an. Neben metallischem Quecksilber hatte sich eine Menge harzartiger Masse von roter Farbe abgeschieden. Der Rohrinhalt wurde mit Essigsäure aufgenommen, filtriert und mit Natronlauge übersättigt, wodurch eine Menge dunkler Substanz ausfiel und die rote Farbe verschwand. Die freigewordene Base wurde im Wasserdampfstrome destilliert, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und eingedampft. Das schwefelsaure Salz krystallisierte fast weiss aus vom Schmelzpunkt 86°: es färbte sich an der Luft sehr schnell dunkel.

Mit H_2PtCl_6 und HCl versetzt und bei Seite gestellt, krystallisierte nach einiger Zeit das Platindoppelsalz in schönen, gelben Nadeln aus.

Da die Untersuchung obigen Farbstoffes interessant erscheinen musste, so wurden in dieser Richtung einige Versuche gemacht.

Die durch Natronlauge ausgefällte dunkle Masse wurde mit Alkohol extrahiert. Sie löste sich zum grössten

[1]) Ber. 25. 1619.

Teile darin auf. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mittels Natronlauge gefällt. Die Base, eine amorphe graue Substanz, wurde abfiltriert, in Alkohol gelöst und mit Thierkohle eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung, die an Intensität der Farbe bedeutend nachgelassen hatte, wurde abfiltriert, auf ein kleines Volumen eingedampft und der weiteren Verdunstung überlassen. Eine Krystallisation fand nicht statt. Der Farbstoff trocknete zu einer amorphen Masse ein und wurde deshalb von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

Es wurden nun zwei neue Reagentien zur Anwendung gebracht, um die Zusammensetzung der Base oben erwähnter Salze, des Hydrochlorats und des Oxalats zu ergründen, das Benzoylchlorid und das Phenylcyanat.

Benzoylchlorid wirkt auf primäre und sekundäre Basen derart ein[1]), dass der Benzoylrest C_6H_5CO an Stelle eines Amidwasserstoffes eintritt, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

Einige Tropfen der Base wurden im Reagensrohr mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und Benzoylchlorid unter Schütteln zugesetzt. Binnen Kurzem trat die Benzoylverbindung in weissen Klümpchen zusammen. Durch längeres Kochen wurde das überschüssige Benzoylchlorid entfernt, dann die feste Substanz abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es krystallisierten schöne weisse Nadeln aus vom Schmelzpunkt 147°, die in Wasser unlöslich, in Äther und Weingeist leicht löslich sind. Die Analyse ergab:

[1]) Ber. 21. 2744.

0,2105 gr Substanz gaben
0,61575 gr Kohlensäure und
0,1337 gr Wasser
entsprechend:
79,78 % C
6,35 % H.

Das zweite zur Anwendung gebrachte Reagens, Phenylcyanat, wirkt auf primäre und secundäre Basen so ein, dass ein am Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom der Base zum Stickstoff des Phenylcyanats hinüberwandert zur Bildung eines Harnstoffes z. B

$$C_6H_4CH_3NH_2 + C{=}O{=}N.C_6H_5 = C{=}O{-}NH.C_6H_5{-}NH.C_6H_4CH_3$$

Ein Gramm der Base wurde mit der berechneten Menge Phenylcyanat versetzt. Der Harnstoff schied unter starker Wärmeentwicklung als feste Masse aus und krystallisierte aus verdünntem Alkohol in weissen Warzen, die aber immer durch Spuren einer schmierigen Substanz verunreinigt waren. Nach öfterem Umkrystallisieren wurde die Substanz, vom Schmelzpunkte 168° analysiert

0,1864 gr Substanz gaben
0,5039 gr Kohlensäure und
0,1040 gr Wasser.
entsprechend:
73,72 % C
6,17 % H.

Vergleicht man nun die Verbrennungsresultate der Benzoylverbindung und des Harnstoffs, so muss man zu der Vermutung kommen, dass sowohl die Erstere, wie Letzterer, wenn man berücksichtigt, dass der Harnstoff nicht ganz analysenrein war und auch nicht vollkommen

verbrannt ist, Verbindungen der Base C_7H_9N, d. i. des Toluidins seien.

Berechn. für $C_7H_8N.C_6H_5CO$:	Gefunden:
C = 79,62 %	C = 79,78 %
H = 6,16 %	H = 6,35 %
Berechn. für $C_7H_9NC_6H_5CNO$:	Gefunden:
C = 74,33 %	C = 73,72 %
H = 6,19 %	H = 6,17 %

Zur Bestätigung dieser Vermutung konnte man auf zweierlei Weise kommen, erstens durch vergleichsweise Darstellung des Benzoyltoluidins, zweitens durch Oxydation: Benzoyltoluidin giebt, mässig oxydiert, Benzoylanthranilsäure.

Benzoyltoluidin.

o-Toluidin wurde mit verdünnter Natronlauge versetzt und unter beständigem Schütteln Benzoylchlorid zugesetzt. Bald fiel das Benzoyltoluidin als klumpige Masse aus. Durch längeres Kochen wurde das überschüssige Benzoylchlorid entfernt, alsdann das Benzoyltoluidin abfiltriert, gut ausgewaschen und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es krystallisiert in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 143° aus.

Zwar liegt der Schmelzpunkt etwas niedriger, doch sind die anderen Eigenschaften, Aussehen, Lösungsverhältnisse u. s. w. dieselben, wie bei der zu identifizierenden Verbindung

Die Oxydation der der Zusammensetzung nach festzustellenden Benzoylverbindung erfolgte nach dem Verfahren von Bamberger und Dieckmann[1]). Der Körper wurde in Wasser möglichst fein suspendiert, etwas Natriumkarbonat zugegeben, und alsdann bei einer Temperatur

[1]) Ber. 26. 1205.

von 70—80° allmählich eine Lösung der berechneten Menge von Kaliumpermanganat zugesetzt. Nach einige Zeit fortgesetzter Einwirkung wurde die völlige Entfärbung mit Hilfe einiger Tropfen zugesetzten Alkohols bewirkt, vom Braunstein und einer geringen Menge unverändert gebliebener Substanz abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das Oxydationsprodukt fiel als weisse Flocken aus, die in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich waren. Aus verdünntem Alkohol krystallisierten filzige, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 176° aus. Die Analyse und sonstigen Eigenschaften ergaben in der That die Indentität mit Benzoylanthranilsäure.

0,2130 gr Substanz gaben
0,5448 gr Kohlensäure und
0,0932 gr Wasser

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N$:
69,77 % C	69,71 % C
4,86 % H	4,56 % H.

Die schwefelsaure Lösung wurde mehrfach mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Es hinterblieben weisse Krystalle, die in ihrem Verhalten, Schmelzpunkt u. s. w. sich als Benzoësäure erwiesen.

Ein Oxydationsversuch nach derselben Methode, aber bei gewöhnlicher Temperatur blieb erfolglos, indem die in Wasser suspendierte Benzoylverbindung trotz mehrtägiger Einwirkung unverändert blieb.

Nun wurde die Base direkt der Toluidinprobe unterworfen, mit Chromsäure und Schwefelsäure. Reines Toluidin nimmt eine dunkelblaue Farbe an, die fragliche Base färbte sich nur grün. Toluidin konnte somit nur einen Teil der Base bilden, zumal letztere, mit Natriumnitrit versetzt, eine beträchtliche Menge Nitrosamin lieferte.

Das Nitrosamin wurde ebenfalls isoliert und analysiert, doch zeigte sich, dass dieses keine konstante Zusammensetzung hatte. Die erhaltenen Zahlen liessen einen positiven Schluss auf die Natur der Base nicht zu.

Die reichliche Bildung von Toluidin war ein Beweis, dass die Reduktion des i-Butyliden-o-Amidobenzylalkohols mit Alkohol und metallischem Natrium zu energisch verlaufe und wurden deshalb andere Reduktionsmittel versucht.

Um einen eventuellen Übergang in die Äthylverbindung beim Kochen mit Äthylalkohol, wie ihn Peters[1]) bei einer anderen Gelegenheit beobachtet hatte, zu vermeiden, wurde das Kondensationsprodukt in i-Butylalkohol gelöst und die Reduktion mit Natriumamalgam in der Kälte vorgenommen, und als nach mehrtägiger Einwirkung keine Veränderung bemerkbar war, wurde das Gemisch auf einer Temperatur von 50—60° erhalten, bis das Amalgam sich verflüssigt hatte. Die vom Quecksilber befreite Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert, der i-Butylalkohol abgehoben und die wässrige Lösung im Wasserdampfstrome vom gelösten i-Butylalkohol und Aldehyd befreit. Der Rückstand wurde mit Natronlauge übersättigt und es fiel eine graue, amorphe Masse aus, die, durch Äther und auch durch Alkohol fast nicht aufgenommen, nur in Säuren löslich war: offenbar ein Polymerisationsprodukt.

Eine Reduktion mit i-Butylalkohol in der Wärme mit metallischem Natrium gab fast dasselbe Resultat, wie diejenige mit Äthylalkohol, nur lag der Siedepunkt der Base etwas höher, was auf geringeren Gehalt an Toluidin schliessen liess.

Andere Reduktionsmittel, wie Kochen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub oder Erhitzen mit Zinkstaub im ge-

[1]) Ber. 23 Ref. 468.

schlossenen Rohre, gaben keine günstigeren Resultate. Zum Teil trat überhaupt keine Reduction ein.

Vergleichsweise wurde jetzt zur Darstellung anderer secundärer Toluidinderivate geschritten.

Methylbenzoyltoluidin.

Oben erwähntes Benzoyltoluidin wurde in thiophenfreiem Benzol gelöst, die berechnete Menge Natrium in Drathform zugesetzt und am Rückflusskühler so lange gekocht, bis alles Natrium gelöst war zu Natriumbenzoyltoluidin.

$$C_6H_4CH_3N<\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix} + Na =$$

$$C_6H_4CH_3N<\begin{matrix}Na\\C_6H_5CO\end{matrix}$$

Nun wurde ein Überschuss von Jodmethyl zugesetzt und weitergekocht. Nach etwa einer Stunde war die Umsetzung vollendet im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_4CH_3N<\begin{matrix}Na\\C_6H_5CO\end{matrix} + CH_3J =$$

$$C_6H_4CH_3N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5CO\end{matrix} + NaJ$$

Durch Schütteln mit Wasser wurde das Jodnatrium entfernt und die, mittels Scheidetrichters abgehobene Benzollössung auf ein geringes Volumen eingedampft und zur Krystallisation gestellt.

Nach längerem Stehen krystallisierte die Masse. Die Mutterlauge wurde entfernt und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert.

Das Methylbenzoyltoluidin bildet nadelförmige Krystalle von filziger Beschaffenheit. Es hat den Schmelzpunkt 80°, ist leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

0,2276 gr. Substanz gaben
0,6681 gr. Kohlensäure und
0,1430 gr. Wasser.

Gefunden!	Berechnung für C_{15} H_{15} NO
80,00 % C	80,00 % C
6,94 % H	6,66 % H

i-Butylbenzoyltoluidin.

Die Darstellung des i-Butylbenzoyltoluidin geschah in ähnlicher Weise, wie die der Methylverbindung.

Die Umsetzung von Natriumbenzoyltoluidin mit i-Butyljodid verlief sehr langsam. Nach vierstündigem Kochen hatten sich reichliche Mengen Jodnatrium ausgeschieden. Das Gemenge wurde mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt, um das Jodnatrium zu entfernen. Die Benzollösung schied schon beim Erkalten grössere Mengen einer weissen Substanz aus, die sich als fast völlig unverändertes Benzoyltoluidin erwiesen.

Die Mutterlauge wurde eingeengt und die herauskommenden Krystalle aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 137°.

Die Umsetzung war, wie sich schon vorher gezeigt hatte, unvollständig, und deshalb wurde der zuletzt erhaltene Körper einer fraktionierten Fällung aus alkoholischer Lösung mittels Wassers unterzogen. Die erste Fällung zeigte den Schmelzpunkt 140°. Weitere Fällungen hatten immer um einige Grade abnehmende Schmelzpunkte. Auf diese Weise wurde schliesslich das i-Butylbenzoyltoluidin in ziemlich reinem Zustande erhalten vom Schmelzpunkt 132°.

Wie die Methylverbindung, so bildet auch das i-Butylbenzoyltoluidin filzige, weisse Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

0,2124 gr. Substanz gaben
0,6282 gr. Kohlensäure und
0,1459 gr. Wasser.

Gefunden:	Berechnung für C_{18} H_{21} NO
80,65 % C	80,90 % C
7,62 % H	7,86 % H

Aus obigen Ausführungen kommt man zu dem Schluss, dass sich bei der Reduktion des i-Butyliden o-amidobenzylalkohols und nachfolgender Wasserabspaltung eine ganze Reihe verschiedener Aminbasen bildet, teilweise primärer, Toluidin, grösstenteils aber secundärer Natur.

Dass sich der zweite Ring schliesst und sich auch Chinolinderivate bilden, erscheint nach den analytischen Ergebnissen der Base, welchen in einem Falle die Zusammensetzung C_9 H_9 N entsprechen würde, sowie auch nach dem häufig beobachteten, unverkennbaren Chinolingeruch, zweifellos, wenn es auch nicht möglich war, die verschiedenen Basen zu trennen bezw. zu isolieren.